

CATALYST FOR PRODUCING SYNTHESIS GAS**Publication number:** EP0695279**Publication date:** 1996-02-07**Inventor:** SESHAN KULATHU-IYER (NL); ROSS JULIAN RICHARD H (IE); MERCERA PATRICK DENNIS L (NL); XUE ERZENG (NL)**Applicant:** MANNESMANN AG (DE); KTI GROUP BV (NL)**Classification:****- International:** *B01J21/06; B01J23/42; B01J23/63; B01J23/83; C01B3/40; B01J21/00; B01J23/42; B01J23/54; B01J23/76; C01B3/00; (IPC1-7): C01B3/40; B01J21/06; B01J23/56; B01J23/76***- European:** B01J21/06; B01J23/63; B01J23/83; C01B3/40**Application number:** EP19940914323 19940420**Priority number(s):** WO1994DE00513 19940420; DE19934313673 19930422**Also published as:**WO9424042 (A1)
US5989457 (A1)
EP0695279 (A0)
PL175047B (B1)
CZ286018 (B6)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for EP0695279

Abstract of corresponding document: **WO9424042**

A catalyst for producing synthesis gas (CO and H₂) by reaction of CO₂ and CH₄ and/or other light hydrocarbons consists of a support material with at least 80 % by weight ZrO₂ of the oxides from the group composed of Y, La, Al, Ca, Ce and Si, as well as of a coating with metals of group VIII applied by physical adsorption.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C01B 3/40, B01J 21/06, 23/56, 23/76</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/24042</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Oktober 1994 (27.10.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00513</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. April 1994 (20.04.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 13 673.7 22. April 1993 (22.04.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MAN- NESMANN AG [DE/DE]; Mannesmannufer 2, D-40213 Düsseldorf (DE). K.T.I. Group [NL/NL]; Bredewater 26, NL-2700 AB Zoetermeer (NL).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SESHAN, Kulathu-Iyer [NL/NL]; Marterstraat 88, NL-7559 AJ Hengelo (NL). ROSS, Julian, Richard, H. [IE/IE]; Apartment 25, Pery Court, Pery Square, Limerick (IE). MERCERA, Patrick, Dennis, L. [NL/NL]; Kremersmate 160, NL-7511 LD Enschede (NL). XUE, Erzeng [NL/NL]; Begoniastraat 35, NL-7514 ZW Enschede (NL).</p> <p>(74) Anwälte: MEISSNER, Peter, E. usw.; Hohenzollerndamm 89, D-14199 Berlin (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LV, MD, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: CATALYST FOR PRODUCING SYNTHESIS GAS</p> <p>(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHESSEGAS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A catalyst for producing synthesis gas (CO and H₂) by reaction of CO₂ and CH₄ and/or other light hydrocarbons consists of a support material with at least 80 % by weight ZrO₂ of the oxides from the group composed of Y, La, Al, Ca, Ce and Si, as well as of a coating with metals of group VIII applied by physical adsorption.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Herstellung von Synthesegas (CO und H₂) durch Reaktion von CO₂ und CH₄ und/oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen bestehend aus einem Trägerwerkstoff mit mindestens 80 Gew. % ZrO₂ der Oxide aus der Gruppe Y, La, Al, Ca, Ce und Si sowie aus einer Beschichtung mit Metallen der Gruppe VIII, die physikalisch durch Adsorption aufgebracht ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Katalysator zur Herstellung von Synthesegas

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Herstellung von Synthesegas in Form von CO und H₂ aus CO₂ und CH₄ und/oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen.

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe in Form von Kohle, Erdöl, Erdgas oder hieraus hergestellten sekundären Brennstoffen, die vornehmlich in den Industriestaaten stattfindet, führt zu einer zunehmenden Anreicherung von CO₂ in der Atmosphäre. Da CO₂ zu den sogenannten Treibhausgasen gehört, führen bereits relativ geringe Konzentrationserhöhungen zu weltweit sich auswirkenden klimatischen Veränderungen. Es wird bereits eine Erhöhung der mittleren Temperatur in der Atmosphäre beobachtet und für die nächsten Jahre ein weiterer Anstieg erwartet mit der Folge von zunehmend häufiger auftretenden und heftiger werdenden Naturkatastrophen (z.B. Trockenperioden, Überschwemmungen, Sturm). Daher werden verstärkte Bemühungen gefordert, zumindest das Tempo der weiteren Zunahme der CO₂-Konzentration zu vermindern. Dies wird in erster Linie zu erreichen versucht durch eine Drosselung des Energieverbrauchs. Für eine entsprechende Beeinflussung

ist seitens einiger Staaten beispielsweise an die Einführung einer Energiesteuer gedacht, deren Höhe sich nach der Menge des beim Energieverbrauch freigesetzten CO_2 bemißt. Eine andere Möglichkeit, die Freisetzung von CO_2 zu vermindern, besteht darin, dieses Gas einer Wiederverwendung zuzuführen, also beispielsweise zur Herstellung anderer Produkte zu nutzen.

In einer Reihe von chemischen Prozessen wird Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) eingesetzt. Derartiges Synthesegas kann auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. Die am meisten benutzte Methode besteht in der Reformierung von Methan. Dies führt zu einem Produkt mit einem H_2/CO -Verhältnis von 3 entsprechend der Reaktion:

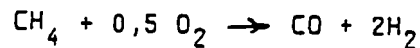


Das H_2/CO -Verhältnis kann durch eine Erhöhung des H_2O -Einsatzes gegenüber der CH_4 -Einsatzmenge und durch eine anschließende CO-Shiftreaktion weiter zu noch höheren Werten verschoben werden:



Ein in dieser Weise hergestelltes Synthesegas ist besonders geeignet für die Synthese von Methanol, das wiederum weiter umgewandelt werden kann in andere petrochemische Produkte.

Die teilweise Oxidation von Methan mit Sauerstoff stellt einen anderen Weg zur Synthesegasherstellung dar und zeichnet sich durch ein H_2/CO -Verhältnis von 2 aus:



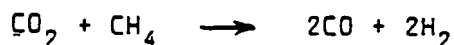
Ein solches Synthesegas eignet sich in besonderer Weise für die Fischer-Tropsch-Synthese, die ein H_2/CO -Verhältnis von etwa 1,7 - 2,5 erfordert.

Die Produktion von Oxoalkoholen ist ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld für Synthesegas. Oxoalkohole werden durch Hydroformylierung von α -Olefinen hergestellt entsprechend der Reaktion:



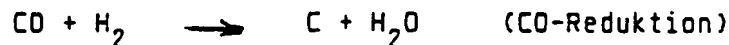
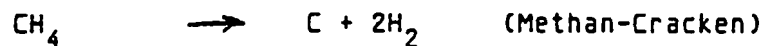
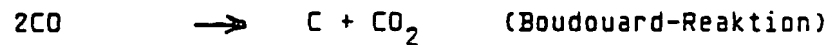
Das Aldehyd wird anschließend hydriert zu dem gewünschten Alkohol. Bei diesem Produktionsverfahren wird ein H_2/CO -Verhältnis von etwa 1 benötigt. Eine Möglichkeit, ein solches Synthesegas zu erzeugen, ist durch die Kohlevergasung gegeben.

Eine andere Möglichkeit, ein solches Synthesegas mit einem H_2/CO -Verhältnis von 1 herzustellen, stellt die Umsetzung von CO_2 mit CH_4 dar:



Es ist bekannt, diese Umsetzung z.B. bei 500 °C und unter erhöhtem Druck in Anwesenheit eines Katalysators vorzunehmen. Da solche Verfahren bisher keine praktische Bedeutung erlangt haben, finden sich relativ wenige Veröffentlichungen über diese Thematik (z.B. Chem. Eng. Science, 1988, Nr. 11, Seite 3049-3062 und Chem. Eng. Science, 1989, Nr. 12, Seite 2825-2829). Als geeignete Katalysatoren werden die Metalle Ni, Pt, Rh und Pd genannt, wobei diese Elemente jeweils auf einem Trägerwerkstoff aufgebracht sind, der aus Al_2O_3 oder SiO_2 besteht. Im Laborversuch läßt sich die grundsätzliche Wirksamkeit solcher

Katalysatoren leicht nachweisen. Für einen kommerziellen Einsatz sind sie jedoch ungeeignet. Dies liegt an der Tatsache, daß durch die Katalysatorwirkung auch unerwünschte Nebenreaktionen gefördert werden, nämlich:



Diese Nebenreaktionen sind deswegen unerwünscht, weil sie zur Freisetzung von Kohlenstoff führen, der sich auf dem Katalysator ablagert (Verkokung) und dessen Wirksamkeit immer mehr reduziert (Deaktivierung). Die Verkokung kann zwar durch eine drastische Erhöhung der CO_2 -Menge über die stöchiometrisch für die eingesetzte CH_4 -Menge erforderliche Menge hinaus vermindert werden, jedoch ist dies selbstverständlich mit der Notwendigkeit einer Abtrennung großer überschüssiger CO_2 -Mengen aus dem erzeugten Synthesegas und deren Rückführung in den Prozeß verbunden. Die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens wird durch den hierfür erforderlichen Zusatzaufwand von vornherein in Frage gestellt.

Um die Neigung zur Verkokung zu verringern, ist es bekannt, die Reaktion zwischen CO_2 und CH_4 in Anwesenheit von Wasserdampf ablaufen zu lassen. Auch dies beeinträchtigt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, ohne dabei in technischer Hinsicht wirklich befriedigende Ergebnisse zu liefern.

In der DE 41 02 185 A1 wird ein katalytisches System zur Herstellung von Synthesegas durch Reformieren von leichten Kohlenwasserstoffen mit

CO_2 beschrieben, bei dem als katalytisch wirksamer Beschichtungsstoff ein Metall oder eine Verbindung von Metallen der Platingruppe vorgesehen ist. Als bevorzugte Metalle werden Rhodium, Ruthenium und Iridium genannt. Diese Metalle werden auf einen oxidischen Trägerwerkstoff aufgebracht, der aus der Gruppe Al, Mg, Zr, Si, Ce und/oder La ausgewählt sein soll. Die Ausführungsbeispiele beschränken sich auf die beiden Trägerwerkstoffe MgO_2 und Al_2O_3 . Vor der Aufbringung des Beschichtungsmaterials auf den Trägerwerkstoff wird dieser in einer Vorbehandlung verkieselt. Bei der Aufbringung des Beschichtungswerkstoffes selbst findet eine chemische Umsetzung der Einsatzmaterialien in Form einer heterogenen Fest-Flüssig-Reaktion statt, wobei eine CO-Atmosphäre oder eine inerte Atmosphäre aufrechterhalten werden muß. Anschließend wird das so erhaltene Material in bekannter Weise getrocknet und kalziniert. Durch die spezielle Art der Herstellung dieses katalytischen Systems soll die Neigung zur Verkokung wesentlich reduziert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Katalysator zu finden, der nicht nur ausreichend aktiv ist, um eine hohe Ausbeute an CO und H_2 zu erzielen, sondern der insbesondere über ausreichend lange Zeiten unzulässig starke Verkokungen vermeidet, also lange genug aktiv bleibt, auch wenn die Einsatzmengen an CO_2 und CH_4 relativ nahe an den stöchiometrischen Werten liegen, das Verhältnis CO_2/CH_4 (Molgewichte) also etwa 1 beträgt. Auf den Einsatz von Wasserdampf während der Reaktion soll möglichst verzichtet werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 7 angegeben.

In Versuchen zeigte ein Katalysator aus Ni (5 Gewichts-%), das auf einen γ - Al_2O_3 -Trägerwerkstoff aufgebracht war, eine sehr gute Katalysatorwirkung, die zu Konversionsraten in der Nähe der thermodynamischen Gleichgewichtswerte bei der jeweiligen Temperatur führte. Bei z.B. 500°C Reaktionstemperatur wurde der Katalysator jedoch innerhalb kürzester Zeit durch Verkokung deaktiviert. Dagegen zeigte ein entsprechender Ni-Katalysator auf der Basis von γ - Al_2O_3 zwar keine nennenswerte Verkokung, war jedoch wesentlich weniger wirksam, da er nur Konversionsraten im Bereich von 20 % der dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechenden Beträge bei der jeweiligen Temperatur zuließ. Wiederum gute Ergebnisse hinsichtlich seiner Aktivität erbrachte ein Katalysator aus Pt (2 Gewichts-%), der ebenfalls auf einer Al_2O_3 -Matrix aufgebracht war. Die Konversionsrate für CH_4 war mit 90 % bei einer Reaktionstemperatur von 650°C zwar sehr hoch (in der Literatur wird eine Konversionsrate von 100 % für eine Temperatur von 850°C angegeben (vgl. A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide, Nature, Vol.352, 18. Juli 1991), jedoch mußte bereits nach nur 8 Stunden Einsatzzeit eine Deaktivierung des Katalysators festgestellt werden. Entsprechendes gilt auch für Katalysatoren auf der Basis eines SiO_2 -Matrixwerkstoffs.

Es war daher völlig überraschend, daß in Versuchen die hervorragende Eignung insbesondere von Ni- und Pt-Katalysatoren auf der Basis eines thermisch stabilisierten ZrO_2 -Matrixwerkstoffs festgestellt werden konnte. Diese Katalysatoren konnten nicht nur zufriedenstellende Aktivitätswerte liefern, sondern zeichneten sich gleichzeitig auch durch eine Langzeitbeständigkeit gegen Deaktivierung durch Verkokung aus, ohne daß der Einsatz von Wasserdampf notwendig war. So ermöglichte ein 5%Ni/ ZrO_2 -Katalysator eine CH_4 -Konversionsrate von etwa 50 % der thermodynamischen Gleichgewichtswerte bei der jeweiligen Temperatur und

zeigte zum Beispiel bei 500°C über längere Zeit keine nennenswerte Verkokung. Noch deutlich bessere, nämlich nahe an den thermodynamischen Gleichgewichtswerten liegende CH₄-Konversionsraten (bei 650°C beispielsweise 90 %) ergaben sich für einen 2%Pt/ZrO₂-Festbettkatalysator, wobei die CO₂-Konversionsrate 55 % und die Selektivität für CO 100 % betrug. Selbst nach 100 Betriebsstunden konnte noch keine sichtbare Verkokung festgestellt werden.

Die Erfindung hat gezeigt, daß insbesondere Pt- und Ni-Katalysatoren auf einem überwiegend aus ZrO₂ bestehenden thermisch stabilisierten Trägerwerkstoff (mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise 90 Gew.-%) nicht nur gute Aktivitätswerte liefern, sondern gleichzeitig auch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber einer Deaktivierung durch Verkokung zeigen. Der Gewichtsanteil der Beschichtung kann auf max. 7 % begrenzt werden. Bei Pt-Katalysatoren sollte die Beschichtung einen Gewichtsanteil von 0,1 - 5 %, vorzugsweise von 0,1 - 2,0 % ausmachen. Für Ni-Katalysatoren liegt der Gewichtsanteil vorzugsweise bei 0,5 - 5,0 %. Es können auch mehrere Katalysatorwerkstoffe (auch andere Elemente der Gruppe VIII des Periodensystems, z.B. Pd, Co) auf den Trägerwerkstoff aufgebracht sein. Besonders geeignet sind beispielsweise 0,1 - 2,0 Gew.-% Pt in Verbindung mit 2 - 5 Gew.-% Ni. Auch eine Kombination von Pt und Pd ist vorteilhaft.

Von entscheidender Bedeutung für die Erfindung ist die Verwendung eines Trägermaterials, das weitaus überwiegend aus ZrO₂ besteht. Chemisch reines ZrO₂ zeigt bei Temperaturen über 600°C jedoch eine unerwünschte starke Neigung zum Sintern. Das Trägermaterial wird daher durch Zumischung von 0,5 - 10 mol-% an Begleitstoffen in Form eines oder mehrerer Oxide der Elemente Y, La, Ce, Si, Ca oder Al thermisch stabilisiert, d.h. seine Sinterneigung ist bei den vorgesehenen Einsatztemperaturen abgebaut. Überraschenderweise wird durch die

Anwesenheit von Y, La oder Ce im Trägerwerkstoff auch die Wirksamkeit des Katalysators sogar noch verbessert.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators erfolgt in der Weise, daß das ZrO_2 zunächst bei maximal $670^{\circ}C$ kalziniert und mit dem thermischen Stabilisator (z.B. Y_2O_3) vermischt wird, um das Trägermaterial zu erhalten. Die Aufbringung des katalytisch wirksamen Beschichtungsstoffs wird auf rein physikalischem Wege nach der bekannten Trockenimprägniermethode oder der Naßimprägniermethode durchgeführt. Dabei findet eine Adsorption des als komplexe Verbindung in einem Lösungsmittel vorliegenden Beschichtungsstoffs auf dem Trägerwerkstoff statt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdunstet (z.B. durch thermische Trocknung bei Unterdruck). Das so erhaltene Katalysatormaterial wird danach bei maximal $800^{\circ}C$ erneut kalziniert.

Die Herstellung von CO/H_2 -Synthesegas unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators erfolgt bei Temperaturen von $400 - 900^{\circ}C$, vorzugsweise bei $700 - 900^{\circ}C$. Der Druck bei der Reaktion kann $1 - 30$ bar betragen und liegt vorzugsweise bei $10 - 20$ bar. Die Einsatzmengen an CO_2 und CH_4 sollten so aufeinander abgestimmt sein, daß das Molgewichtsverhältnis CO_2/CH_4 zwischen $0,5$ und 4 liegt, wobei der Bereich $0,5$ bis $1,5$ und insbesondere der Wert 1 als besonders bevorzugt anzusehen sind. Der Einsatz von Wasserdampf zur Verminderung der Verkokungsneigung ist nicht erforderlich.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele wird die Erfindung näher erläutert. Darin wird als Wirksamkeitskriterien auf die Konversionsraten für CO_2 und CH_4 sowie den CO -Ertrag und die CO -Selektivität Bezug genommen. Diese Größen sind wie folgt definiert:

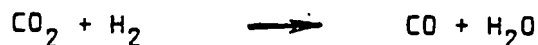
$$\text{CO}_2\text{-Konversionsrate} = \left(1 - \frac{\text{mol CO}_2 \text{ im Produkt}}{\text{mol CO}_2 \text{ im Einsatzmaterial}} \right) \times 100 \%$$

$$\text{CH}_4\text{-Konversionsrate} = \left(1 - \frac{\text{mol CH}_4 \text{ im Produkt}}{\text{mol CH}_4 \text{ im Einsatzmaterial}} \right) \times 100 \%$$

$$\text{CO-Selektivität} = \frac{\text{mol CO im Produkt}}{\text{mol aller C-haltigen Anteile im Produkt}} \times 100 \%$$

$$\text{CO-Ertrag} = \left(1 - \frac{\text{mol CH}_4 + \text{mol CO}_2 \text{ im Produkt}}{\text{mol CH}_4 + \text{mol CO}_2 \text{ im Einsatzmat.}} \right) \times \text{CO-Selektivität} \%$$

Vorab sei darauf hingewiesen, daß in den nachfolgenden Meßergebnissen sich die Konversionsraten für CO_2 und CH_4 unter den verschiedenen Bedingungen nicht wie 1 : 1 verhalten, wie dies rein rechnerisch aufgrund der CO_2/CH_4 -Reaktionsgleichung zu erwarten wäre. Dies liegt daran, daß zusätzlich auch folgende Nebenreaktion abläuft, die zwar nicht zu einer Verkokungserscheinung führt, aber den Anteil des umgewandelten CO_2 zugunsten des CO erhöht:



Die Figuren 1 bis 6 zeigen in graphischer Darstellung jeweils Konversionsraten für CO_2 und CH_4 sowie den CO-Ertrag bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen.

Beispiel 1

Es wurde nach der Naßimprägniermethode (incipient wetness method) ein Katalysator hergestellt. Hierzu wurden 5 g monoklines ZrO_2 bei 650°C 15 Std. lang an Luft kalziniert, thermisch stabilisiert, zu Pellets verpreßt und anschließend zu Körnern mit einer Korngröße von 0,3 - 0,6 mm zerkleinert. Dieses Material hatte eine BET-Oberfläche von $33 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. Das Material wurde danach mit 5 cm^3 einer wässrigen $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ -Lösung ($0,02 \text{ g Pt}/\text{cm}^3$) in einem Rotationsverdampfer bei 60°C behandelt. Anschließend wurde der Katalysator bei 110°C 4 Std. lang getrocknet und dann noch 15 Std. lang bei 650°C kalziniert.

In einer Versuchsreihe wurden 300 mg ($0,8 \text{ cm}^3$) dieses körnigen Katalysators bei einem Einsatzgasdurchfluß von $170 \text{ cm}^3/\text{min}$. im Temperaturbereich von etwa $400 - 620^\circ\text{C}$ untersucht. Das Einsatzgas hatte ein CH_4/CO_2 -Verhältnis von 1 : 3,9 und durchströmte den Festbettkatalysator von unten nach oben. Die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes wurde ebenso wie in den nachfolgenden Beispielen in einem Gaschromatographen mit Aktivkohlekolonne untersucht. Dies erbrachte die in Tabelle 1 aufgeführten Meßwerte. Oberhalb von 560°C ergeben sich sehr gute Konversionsraten für CH_4 . Bemerkenswert ist, daß die Selektivität für CO dabei praktisch

Tabelle 1

Tabelle 1

Temperatur °C	398	432	473	492	511	529	546	565	611	620
CO ₂ Conv. (%)	2.07	3.71	7.55	9.21	11.33	14.36	17.56	20.29	27.76	29.64
CH ₄ Conv. (%)	3.11	5.67	13.98	18.54	23.27	29.04	35.90	42.74	61.65	66.70
CO (%)	2.28	4.11	8.87	11.59	13.78	17.34	21.30	24.87	34.68	37.36

100 % betrug. Dieser Effekt zeigt sich indirekt auch in der Darstellung der Figur 1, die für die Temperatur 611°C die Entwicklung der Konversionsraten für CO_2 und CH_4 sowie den CO-Ertrag über einen längeren Zeitraum wiedergibt. Es ist deutlich erkennbar, daß die Wirksamkeit des Katalysators selbst nach 500 Betriebsstunden noch auf einem sehr hohen Wert liegt. Beispielsweise nimmt die Konversionsrate für CH_4 lediglich von etwa 62 % am Anfang auf etwa 57 % ab. Das bedeutet, daß die Verkokung äußerst gering geblieben ist.

Beispiel 2

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 wurde ein Pt-Katalysator hergestellt, der als Trägermaterial $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ aufwies, wobei das ZrO_2 3 mol% Y_2O_3 enthielt. Dieser Katalysator wurde wiederum unter gleichartigen Bedingungen wie im Beispiel 1 getestet und erbrachte die in Tabelle 2 wiedergegebenen Ergebnisse. Insbesondere bei Temperaturen

Tabelle 2

Über 560°C ergaben sich hierbei in bezug auf die CO_2 -Konversionsrate und den CO-Ertrag sogar noch etwas bessere Werte als im ersten Beispiel.

Tabelle 2

Temperatur °C	408	444	470	498	524	553	572	596
CO ₂ Conv. (%)	4.05	4.36	6.27	7.80	11.89	17.92	23.04	28.50
CH ₄ Conv. (%)	6.65	7.38	9.30	17.49	23.05	30.04	39.16	49.14
CO (%)	4.67	5.54	6.53	10.12	14.56	20.82	26.90	33.44

Beispiel 3

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 wurde in Pt-Katalysator hergestellt, der als Trägermaterial $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ aufwies, wobei das ZrO_2 3 mol% La_2O_3 enthielt. Dieser Katalysator wurde wiederum unter gleichartigen Bedingungen wie im Beispiel 1 getestet und erbrachte die in Tabelle 3 wiedergegebenen Ergebnisse. Dieser Katalysator lieferte in

Tabelle 3

allen Temperaturbereichen und im Hinblick sowohl auf die CO_2 -Konversionsrate als auch auf die CH_4 -Konversionsrate und den CO-Ertrag noch deutlich bessere Werte als der Katalysator im ersten Beispiel.

Beispiel 4

In einem weiteren Versuch wurden die Bedingungen des ersten Beispiels dahingehend abgewandelt, daß das Einsatzmaterial ein CH_4/CO_2 -Verhältnis von 1 : 2,16 aufwies. Da hierbei der CH_4 -Anteil im Einsatzmaterial größer war, mußte dies zwangsläufig zu einer entsprechenden Verminderung der CH_4 -Konversionsrate führen. Entscheidend ist jedoch, daß die CO_2 -Konversionsrate und auch der CO-Ertrag über den gesamten

Tabelle 3

Temperatur °C	402	402	440	475	506	525	562	590	613
CO ₂ Conv. (%)	5.18	4.23	9.85	15.59	19.78	25.23	30.52	36.53	40.49
CH ₄ Conv. (%)	7.19	8.14	13.71	22.27	31.05	40.91	51.32	62.91	70.34
CO (%)	5.65	5.13	10.74	17.14	22.39	28.86	35.33	42.64	47.40

Temperaturbereich deutlich über den entsprechenden Werten des Beispiels 1 liegen, wie die Meßwerte der Tabelle 4 zeigen.

Tabelle 4 - Seite 13a

Beispiel 5

Aus Tabelle 5 gehen die Versuchsergebnisse hervor, die für den

Tabelle 5

Katalysator aus dem Beispiel 1 ermittelt wurden für ein Einsatzmaterial mit einem CH_4/CO_2 -Verhältnis von 1 : 1,09, das praktisch dem

Tabelle 4

Temperatur °C	399	432	473	491	506	529	547	561
CO ₂ Conv. (%)	2.53	5.80	9.22	11.78	14.47	17.76	20.54	23.68
CH ₄ Conv. (%)	2.37	5.87	10.23	13.34	16.67	20.93	25.41	29.36
CO (%)	2.48	5.83	9.54	12.28	15.18	18.77	22.09	25.64

Tabelle 5

Temperatur °C	397	432	467	488	503	520	538	555	596
CO ₂ Conv. (%)	3.67	6.45	13.23	16.65	19.78	22.39	27.54	31.84	45.8
CH ₄ Conv. (%)	1.79	3.23	7.97	10.41	12.74	14.80	18.68	22.19	34.7
CO (%)	2.77	4.90	10.71	13.66	16.41	18.75	23.29	27.21	40.5

stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Die Werte der CH_4 -Konversionsrate und des CO -Ertrags liegen nochmals besser als im Beispiel 4.

Beispiel 6

Es wurde nach der Trockenimprägniermethode (dry impregnation method) ein anderer Katalysator hergestellt. Hierzu wurden 4 g monoklines ZrO_2 bei 650°C 15 Std. lang an Luft kalziniert, thermisch stabilisiert, zu Pellets verpreßt und anschließend zu Körnern mit einer Korngröße von 0,3 - 0,6 mm zerkleinert. Dieses Material hatte eine BET-Oberfläche von $33 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. Das Material wurde danach mit $1,74 \text{ cm}^3$ einer wässrigen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ -Lösung ($2 \text{ mol}/\text{dm}^3$) in einem Rotationsverdampfer bei 60°C behandelt. Anschließend wurde der Katalysator bei 120°C 4 Std. lang getrocknet und dann noch 19 Std. lang bei 650°C kalziniert.

Auf diese Weise wurde ein körniger 5 Gew-% Ni/ZrO_2 -Katalysator erhalten, von dem 300 mg ($0,8 \text{ cm}^3$) bei einem Einsatzgasdurchfluß von $170 \text{ cm}^3/\text{min}$ im Temperaturbereich von etwa $400 - 620^\circ\text{C}$ untersucht wurden. Das Einsatzgas hatte ein CH_4/CO_2 -Verhältnis von 1 : 3,9 und durchströmte den Festbettkatalysator von unten nach oben. Die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes wurde in einem Gaschromatographen mit Aktivkohlekolonne untersucht. Dies erbrachte die in Tabelle 6 aufgeführten Meßwerte. Bis zu Temperaturen im Bereich von etwa $540 - 550^\circ\text{C}$ ist dieser Katalysator, wie ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt in seiner Wirksamkeit dem des ersten Beispiels sogar leicht überlegen. Bei höheren Temperaturen kehren sich die Verhältnisse jedoch um. Ein Lebensdauertest zeigte unter den vorstehend genannten Bedingungen bei einer Versuchstemperatur von 601°C das in Figur 2 dargestellte Ergebnis. Die erreichten Konversionsraten für CO_2 und CH_4

Tabelle 6

sowie der CO-Ertrag nahmen zwar mit zunehmender Einsatzdauer ab, zeigten aber auch nach 50 Betriebsstunden noch sehr hohe Werte. Das bedeutet, daß auch hierbei keine substantielle Verkokung festzustellen war und die Selektivität für CO bei nahezu 100 % lag.

Beispiel 7

Der Katalysator gemäß Beispiel 6 wurde auch unter der Bedingung untersucht, daß das CH_4/CO_2 -Verhältnis im Einsatzgas 1 : 1,09 betrug. Dabei zeigte der Katalysator, wie aus Tabelle 7 entnehmbar ist, im

Tabelle 7

Tabelle 6

Temperatur °C	400	433	475	493	513	531	554	574	616
CO ₂ Conv. (%)	2.85	6.23	8.33	11.07	13.78	16.23	18.13	20.84	25.89
CH ₄ Conv. (%)	7.55	11.23	17.84	22.84	27.68	32.46	37.20	43.44	58.12
CO (%)	3.84	7.25	10.27	13.48	16.63	19.55	22.03	25.46	32.47

Tabelle 7

Temperatur °C	399	420	438	459
CO ₂ Conv. (%)	4.97	6.27	9.15	11.92
CH ₄ Conv. (%)	3.21	4.19	6.41	9.09
CO (%)	4.13	5.27	7.84	10.51

Vergleich zu Tabelle 6 bis etwa 460°C bessere Ergebnisse als zuvor. Allerdings traten bei noch höheren Temperaturen, störende Verkokungserscheinungen auf. Dieser Effekt konnte bei dem Pt-ZrO_2 -Katalysator praktisch vollständig vermieden werden. Allerdings bleibt auch hierbei festzuhalten, daß trotz dieser feststellbaren Verkokung bei höheren Temperaturen ein Ni-ZrO_2 -Katalysator immer noch ein erheblich besseres Stabilitätsverhalten zeigt als beispielsweise ein Ni-Katalysator auf einem AlO_3 -Trägermaterial, der noch deutlich schneller deaktiviert wird.

Vergleichsbeispiel 1

Ähnlich wie beim Beispiel 1 wurde ein herkömmlicher Pt-Katalysator hergestellt. Anstelle von ZrO_2 wurden 5 g $-\text{Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt und in gleicher Weise zu einem körnigen Trägermaterial mit 0,3 - 0,6 mm Korngröße verarbeitet. Dieses Material hatte mit $103 \text{ m}^2/\text{g}$ eine deutlich größere BET-Oberfläche und mit $0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ ein wesentlich kleineres Porenvolumen. Die Katalysatorbeschichtung wurde genauso wie im Beispiel erzeugt und führte zu einem 1 Gew-% $\text{Pt}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Unter wiederum gleichen Versuchsbedingungen wie im Beispiel 1 ergaben sich die in Tabelle 8- aufgeführten Meßwerte. Diese zeigen eine Wirksamkeit,

Tabelle 8

Tabelle 8

Temperatur °C	400	421	445	465	489	512	533	555
CO ₂ Conv. (%)	3.39	6.13	8.88	12.01	15.85	20.23	24.85	29.75
CH ₄ Conv. (%)	7.39	10.13	14.63	20.56	28.17	36.95	46.53	57.09
CO (%)	4.17	6.91	10.00	13.68	18.25	23.49	29.08	35.08

die zwar höher liegt als die aus Tabelle 1 hervorgehende des erfindungsgemäßen Beispiels 1. Entscheidend ist aber, daß dieser herkömmliche Katalysator innerhalb kürzester Zeit inaktiviert war durch Verkokung. Dies geht aus den Darstellungen der Figuren 3, 4 und 5 hervor, die die Konversionsraten für CO_2 und CH_4 bzw. den CO-Ertrag in Abhängigkeit von der Temperatur für einen ersten und lediglich einen zweiten Temperaturzyklus zeigen. Daraus ergibt sich, daß dieser Katalysator bereits nach Durchlaufen eines einzigen Temperaturzyklusses bis in den Temperaturbereich von etwa 600°C praktisch völlig deaktiviert, also unbrauchbar geworden ist.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde zunächst in derselben Weise wie beim Vergleichsbeispiel 1 ein Trägermaterial aus 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Korngröße von 0,3 - 0,6 mm hergestellt. Dieses Material wurde dann mit 10 cm^3 einer wässrigen $\text{Ni}(\text{NO}_3) \times 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei 60°C in einem Rotationsverdampfer behandelt, um einen 10 Gew-% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator zu erhalten. Nach der Imprägnierung wurde der Katalysator wie im Beispiel 1 4 Std. lang bei 110°C getrocknet und anschließend 15 Std. lang bei 650°C kalziniert. Aus Figur 6 gehen die Ergebnisse für die CO_2 -, die CH_4 -Konversionsrate und den CO-Ertrag für den ersten Temperaturzyklus hervor. Bei Temperaturen von etwa 500°C zeigte sich bereits in diesem ersten Zyklus eine drastisch in Erscheinung tretende Deaktivierung, so daß ein solcher Ni-Katalysator für den praktischen Betrieb nicht brauchbar ist.

Patentansprüche

1. Katalysator zur Herstellung von Synthesegas (CO und H_2) durch Reaktion von CO_2 und CH_4 und/oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem oxidischen Trägerwerkstoff und einer 0,1 - 7,0 Gew.-% ausmachenden Beschichtung aus mindestens einem der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems der chemischen Elemente, dadurch gekennzeichnet,
 - daß der Trägerwerkstoff zu mindestens 80 Gew.%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.%, aus ZrO_2 besteht, welches vor dem Aufbringen der Beschichtung bei maximal 670°C kalziniert wurde,
 - daß der Trägerwerkstoff thermisch stabilisiert wurde durch Zumischung eines Anteils in Höhe von 0,5 - 10 mol-% an einem oder mehreren Oxiden aus der Gruppe Y, La, Al, Ca, Ce und Si und
 - daß die Aufbringung der Beschichtung nach der an sich bekannten Trockenimprägniermethode oder Naßimprägniermethode auf rein physikalischem Weg erfolgte durch Adsorption der als komplexe Verbindung in einem Lösungsmittel vorliegenden Beschichtungsstoffs und anschließende Verdunstung des Lösungsmittels, wobei das so erhaltene Material abschließend bei max. 800°C kalziniert wurde.

2. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung aus Pt besteht und 0,1 - 5 Gewichts-% des
fertigen Katalysators ausmacht.
3. Katalysator nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung 0,1 - 2 Gewichts-% ausmacht.
4. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung aus Ni besteht und 0,5 - 5 Gewichts-%
ausmacht.
5. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung mindestens aus Pt und Ni besteht.
6. Katalysator nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Menge an Pt 0,1 - 2 Gew-% und die Menge an Ni 2 - 5 Gew-%
ausmacht.
7. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung mindestens aus Pt und Pd besteht.

1 / 3

Fig.1

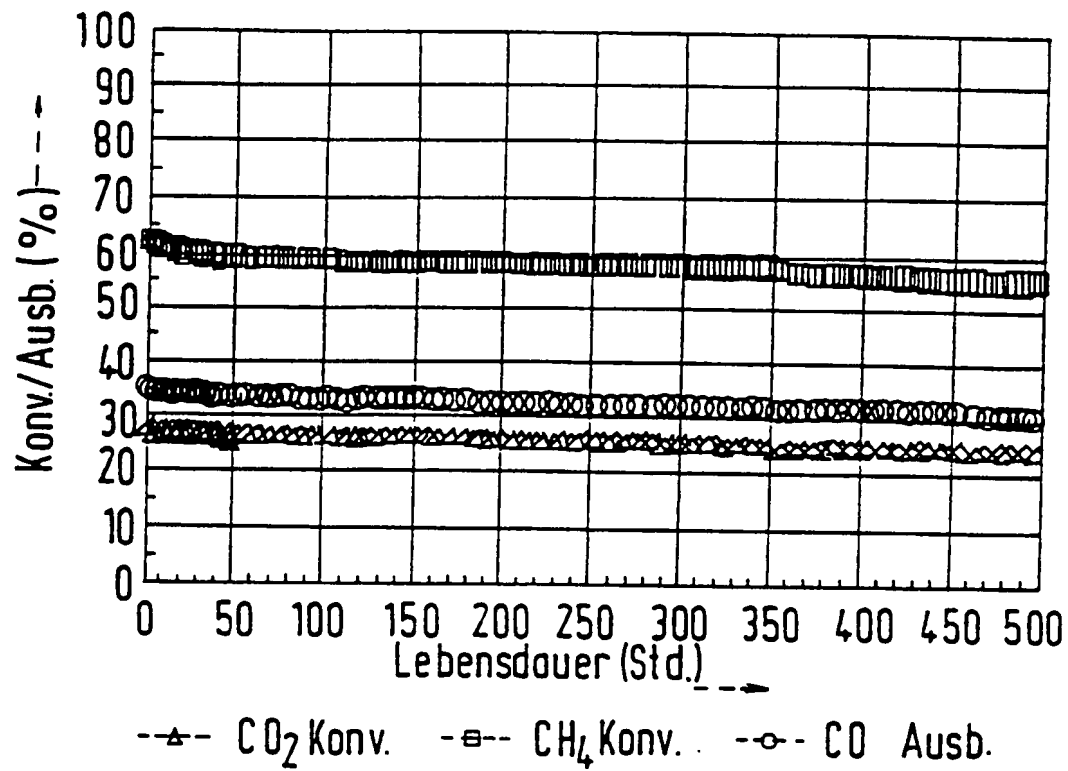


Fig.2

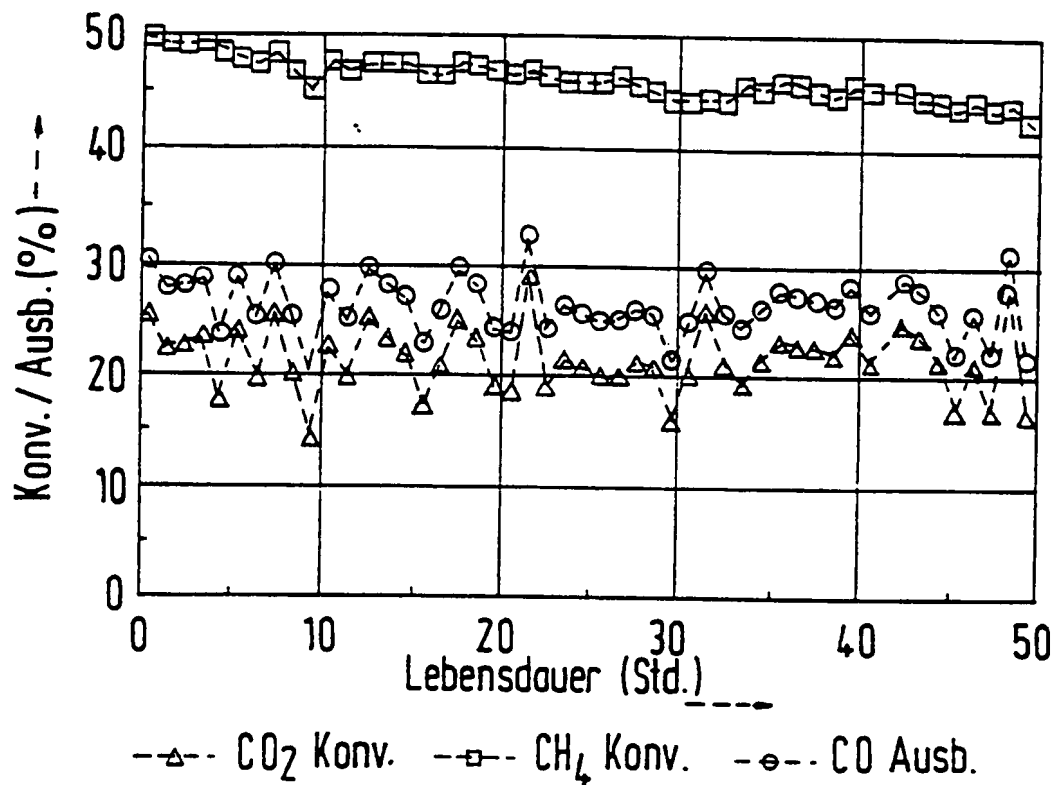


Fig.3

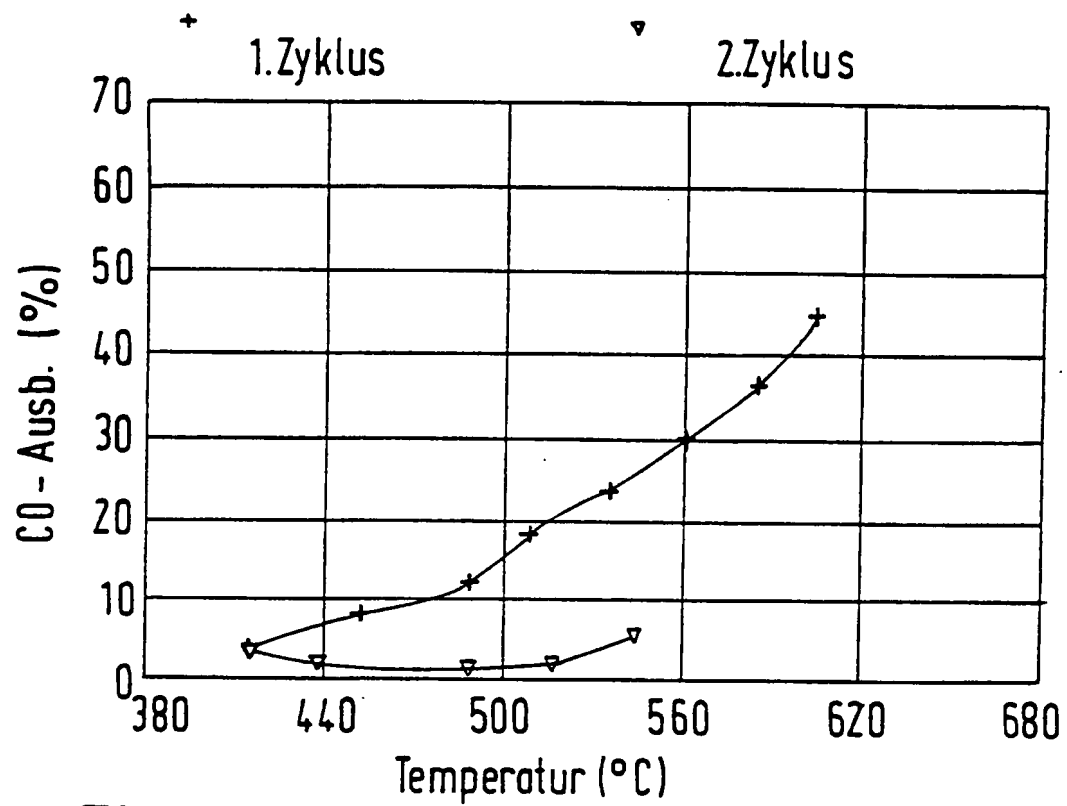


Fig.4

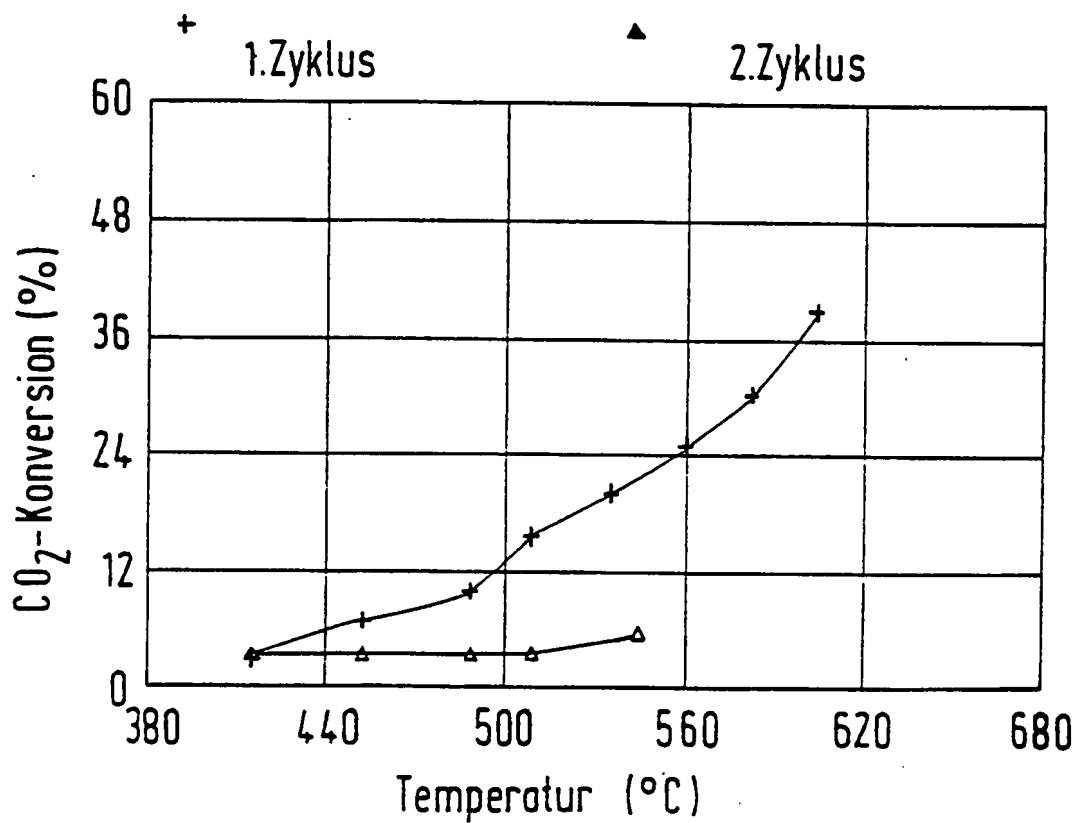


Fig.5

3 / 3

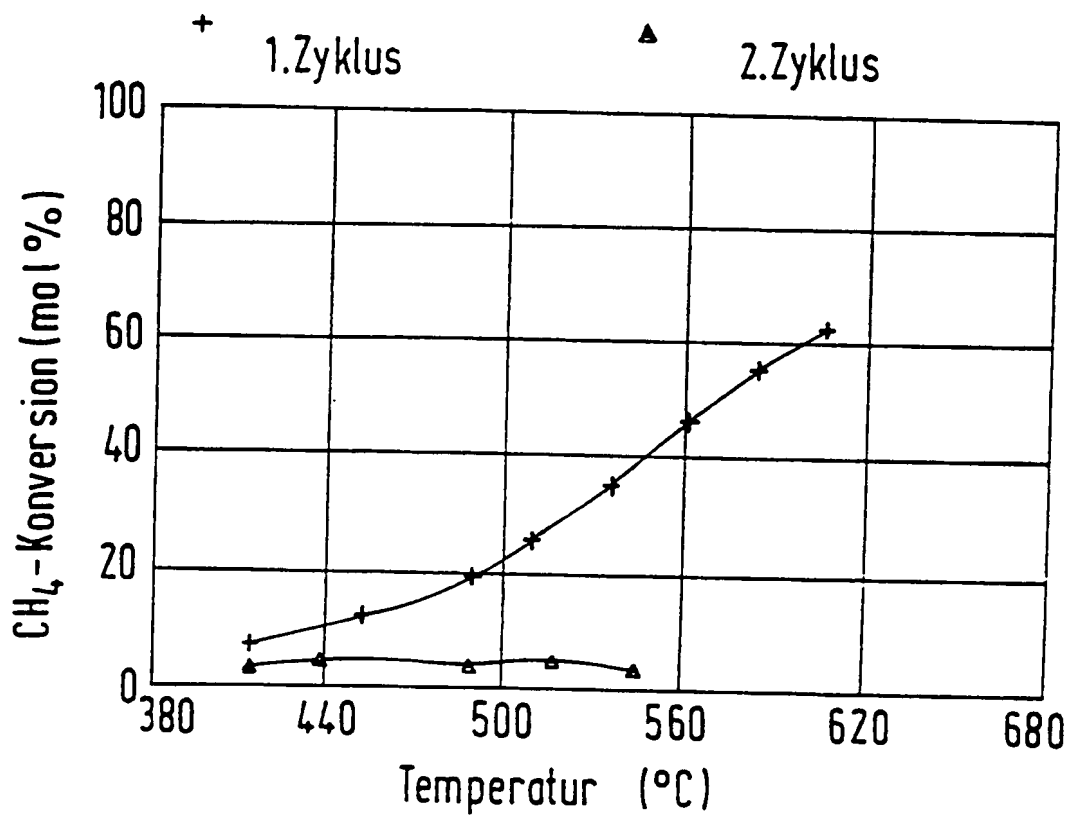
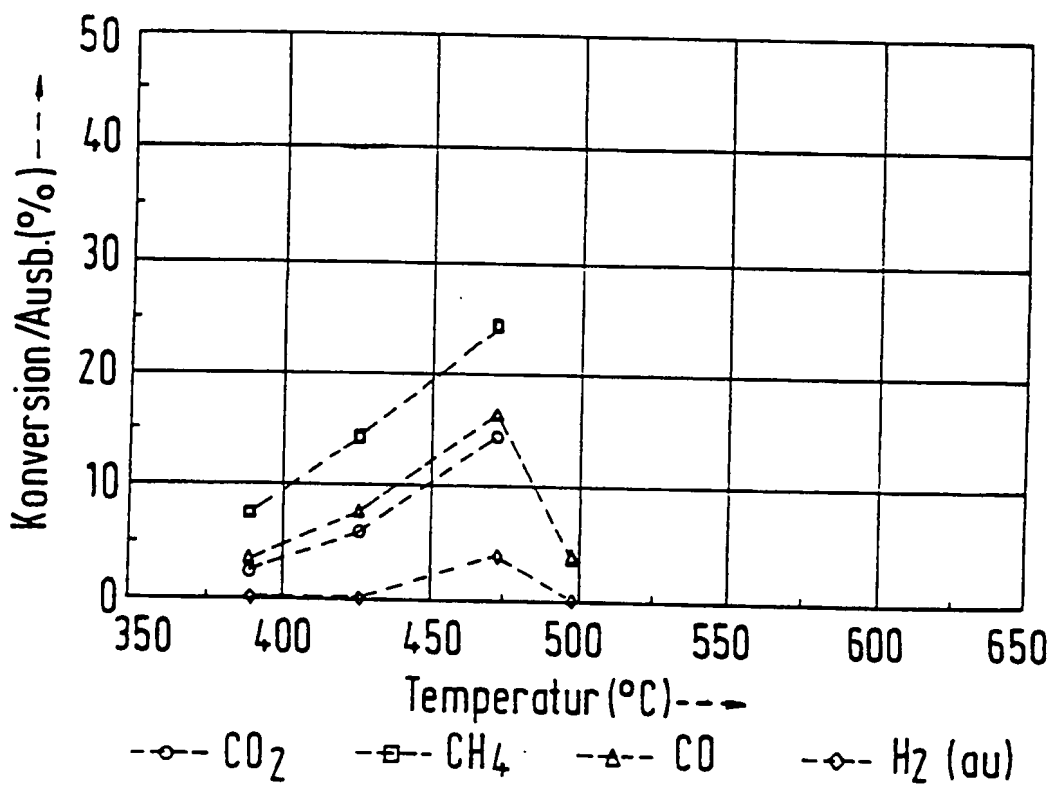


Fig.6



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C01B3/40 B01J21/06 B01J23/56 B01J23/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 495 534 (IGARASHI) 22 July 1992 see claims 1-3 see page 4, line 11 - line 47	1
Y	---	5
X	EP,A,0 414 573 (PETROLEUM ENERGY CENTER FOUNDATION) 27 February 1991 see claims 1,2	1-3
X	EP,A,0 033 505 (PULLMAN INCORPORATED) 12 August 1981 see claim 1	1,4
Y	---	5
A	EP,A,0 333 037 (IGARASHI) 20 September 1989 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 1994

Date of mailing of the international search report

26.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0495534	22-07-92	JP-A-	2043950	14-02-90
		JP-B-	6004135	19-01-94
		JP-A-	2002879	08-01-90
		DE-D-	68916285	28-07-94
		EP-A-	0333037	20-09-89
		US-A-	5130114	14-07-92

EP-A-0414573	27-02-91	JP-A-	3080937	05-04-91
		DE-D-	69006802	31-03-94
		US-A-	5075277	24-12-91

EP-A-0033505	12-08-81	AU-B-	523684	12-08-82
		AU-A-	6551780	13-08-81
		CA-A-	1157451	22-11-83
		JP-C-	1271585	25-06-85
		JP-A-	56121639	24-09-81
		JP-B-	59048140	24-11-84
		US-A-	4539310	03-09-85

EP-A-0333037	20-09-89	JP-A-	2043950	14-02-90
		JP-B-	6004135	19-01-94
		JP-A-	2002879	08-01-90
		DE-D-	68916285	28-07-94
		EP-A-	0495534	22-07-92
		US-A-	5130114	14-07-92

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C01B3/40 B01J21/06 B01J23/56 B01J23/76

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C01B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 495 534 (IGARASHI) 22. Juli 1992 siehe Ansprüche 1-3 siehe Seite 4, Zeile 11 - Zeile 47	1
Y	---	5
X	EP,A,0 414 573 (PETROLEUM ENERGY CENTER FOUNDATION) 27. Februar 1991 siehe Ansprüche 1,2	1-3
X	EP,A,0 033 505 (PULLMAN INCORPORATED) 12. August 1981 siehe Anspruch 1	1,4
Y	---	5
A	EP,A,0 333 037 (IGARASHI) 20. September 1989	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. August 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. 08. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0495534	22-07-92	JP-A- 2043950	14-02-90
		JP-B- 6004135	19-01-94
		JP-A- 2002879	08-01-90
		DE-D- 68916285	28-07-94
		EP-A- 0333037	20-09-89
		US-A- 5130114	14-07-92

EP-A-0414573	27-02-91	JP-A- 3080937	05-04-91
		DE-D- 69006802	31-03-94
		US-A- 5075277	24-12-91

EP-A-0033505	12-08-81	AU-B- 523684	12-08-82
		AU-A- 6551780	13-08-81
		CA-A- 1157451	22-11-83
		JP-C- 1271585	25-06-85
		JP-A- 56121639	24-09-81
		JP-B- 59048140	24-11-84
		US-A- 4539310	03-09-85

EP-A-0333037	20-09-89	JP-A- 2043950	14-02-90
		JP-B- 6004135	19-01-94
		JP-A- 2002879	08-01-90
		DE-D- 68916285	28-07-94
		EP-A- 0495534	22-07-92
		US-A- 5130114	14-07-92
